

L3 ANSWER 83 OF 120 CA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 108:133224 CA

TI Solid **golf** ball cores

IN Kobayashi, Toshio; Inomata, Yoshihiro; Soeda, Yoshihiro; Tajima, Yoshio

PA Yokohama Rubber Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM A63B037-06

ICS C08K005-09; C08K005-16; C08K005-34; C08L009-00

CC 39-15 (Synthetic Elastomers and Natural Rubber)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	----	-----	-----
PI	JP 62249659	A2	19871030	JP 1986-91279	19860422
	JP 06004105	B4	19940119		
AB	The title cores, giving balls with good impact resistance and durability and suitable hardness, contain rubber (>40% polybutadiene with cis-1,4 microstructure) 100, Zn acrylate (I) (as acrylic acid) 5-10, urethane acrylates 5-30, bismaleimides 2-20, ZnO 5-50, peroxide 0.5-3, and SiO2 (sp. surface 160-340 m2/g, purity >99%) 10-30 parts. A core contained butadiene rubber 100, ZnO 12, I 14, N,N'-(methylenedi-p-phenylene)bismaleimide 10, (CH2:CMcCO2CH2)2CHO2CNH(CH2)6NHCO2CH(CH2O2CCMe:CH2)2 20, and Aerosil -200 20 parts.				
ST	butadiene rubber golf ball core; zinc acrylate golf ball core; silica golf ball core; urethane acrylate golf ball core; golf ball solid core				
IT	Vulcanization accelerators and agents (bismaleimides, zinc acrylate and urethane acrylates, for butadiene rubber cores for golf balls)				
IT	Rubber, butadiene, uses and miscellaneous RL: USES (Uses) (golf ball cores, fillers and vulcanizing agents for)				
IT	Sporting goods (golf balls, cores for solid, butadiene rubber compounding for)				
IT	7631-86-9, Silica , uses and miscellaneous RL: USES (Uses) (colloidal, in butadiene rubber for golf ball cores)				
IT	9003-17-2 RL: USES (Uses) (rubber, golf ball cores, fillers and vulcanizing agents for)				
IT	13676-54-5 14643-87-9 113506-31-3 RL: USES (Uses) (vulcanizing agent, for butadiene rubber cores for golf balls)				

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-249659

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月30日

A 63 B 37/06

C 08 K 5/09

5/16

C 08 L 5/34
9/00

CAM

KBF

CAM

KDF

CAM

KDB

2107-2C

A-6845-4J

A-6845-4J

6770-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ソリッドゴルフボール

⑮ 特 願 昭61-91279

⑯ 出 願 昭61(1986)4月22日

⑰ 発 明 者 小 林 俊 夫 神奈川県中郡二宮町百合が丘1-10-12
 ⑰ 発 明 者 猪 俣 好 弘 平塚市上吉沢274
 ⑰ 発 明 者 添 田 善 弘 神奈川県中郡大磯町西小磯349
 ⑰ 発 明 者 田 島 義 夫 伊東市宇佐美3297-418
 ⑰ 出 願 人 横 浜 ゴ ム 株 式 会 社 東京都港区新橋5丁目36番11号
 ⑰ 代 理 人 弁 理 士 小 川 信 一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ソリッドゴルフボール

2. 特許請求の範囲

シス1,4-構造を40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100重量部に対し、アクリル酸亜鉛をアクリル酸量として5~10重量部、ウレタンアクリレート5~30重量部、ビスマレイミド化合物2~20重量部、酸化亜鉛5~50重量部、アルキルパーオキシサイド0.5~3重量部、およびBET法による比表面積が160~340m²/gでかつ純度が99%以上の二酸化ケイ素10~30重量部を配合した組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボール。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、飛距離(反発弾性-初速効率)に優れるとともに、平均的ゴルファーに適度なコンプレッションと打球感触を与えるソリッドゴルフボールに関する。

(従来技術)

従来、ゴルフボールコア用ゴム組成物としては、ポリブタジエンにアクリル酸やメタアクリル酸等の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と亜鉛華等の金属酸化物を配合し、この配合物中にカルボン酸の金属塩を形成させたもの(特公昭55-19615号)やポリブタジエンゴムにメタクリル酸亜鉛を配合したもの(特開昭53-83834号)などが提案されている。しかし、これらのゴム組成物では、ゴルフボールの硬さ、すなわちコンプレッション(2.54mm圧縮時に要する力)がアクリル酸やメタアクリル酸の配合量に比例して大きくなり、それに伴って反発弾性が著しく低下するという重大な欠点がある。

また、最近、アクリル酸又はメタアクリル酸とN,N'-メタフェニレンビスマレイミドを併用したゴム組成物をコアとするソリッドゴルフボールも提案されている(特開昭57-78876号)。しかし、この場合でも同様にコンプレッションを大きくすると反発弾性が低下するという欠点

がある。また、反発弾性の低下は初速効率（ボールの初速度／打球時のクラブのヘッドスピードで表わされ、この値が大きい程一般に飛距離も大きくなる）の低下をまねき、結果として飛距離が低下し、さらに耐久性（圧縮強度）も低下するという問題を含んでいる。

また、ツーピースゴルフボールコア用ゴム組成物として、ポリブタジエンにアクリル酸亜鉛と比重調整剤として二酸化ケイ素（ホホワイトカーボン）を配合したものがあつた、これを用いたゴルフボールは打撃時の感触が悪く、飛距離、初速効率も小さいという問題があつた。

このように、従来の技術ではアクリル酸やメタアクリル酸の配合量を10重量部以下とした系において、コンプレッションと飛距離（反発弾性－初速効率）を両立させる事は困難であつた。

〔発明の目的〕

本発明は、このような事情にかんがみてなされたものであつて、適度なコンプレッションと高い反発弾性（初速効率－飛距離）を有する2

ピースソリッドゴルフボールを提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

このため、本発明は、シス1,4-構造を40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100重量部に対し、アクリル酸亜鉛をアクリル酸量として5～10重量部、ウレタンアクリレート5～30重量部、ビスマレイミド化合物2～20重量部、酸化亜鉛5～50重量部、アルキルパーオキサイド0.5～3重量部、およびBET法による比表面積が160～340m²/gでかつ純度が99%以上の二酸化ケイ素10～30重量部を配合した組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボールを要旨とするものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

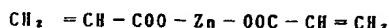
(1) 基材ゴム。

本発明で用いる基材ゴムは、シス-1,4構造を少なくとも40%、好ましくは90%以上有するポリブタジエンを含有するゴムである。シス-1,4構造が40%未満では、飛距離が向上しないので

本発明の目的とするソリッドゴルフボールを得るのが困難となるからである。この基材ゴムとして、上記ポリブタジエンを単独で用いるのが好ましいが、必要に応じて、従来からソリッドゴルフボール用基材ゴムとして用いられているゴム成分、例えば天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等を適宜配合してもよい。

(2) アクリル酸亜鉛。

ここで用いるアクリル酸亜鉛は、下記式を有する化合物である。



このアクリル酸亜鉛としては、例えば米国のサートマー社製のRTの商品名で販売されているジンクジアクリレートが挙げられる。なお、この商品は、分散性を改善するために10%程度バルミチン酸亜鉛とステアリン酸亜鉛とを混入している。

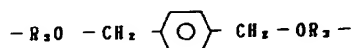
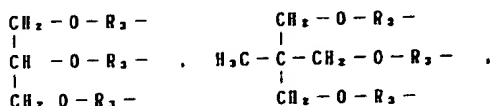
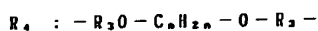
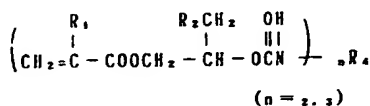
(3) ウレタンアクリレート。

このウレタンアクリレートは、イソシアネート類或いはイソシアネートプレポリマーと、水酸基を有するジ又はポリ（メタ）アクリレートとを反応させて得られる（メタ）アクリレート基含有ウレタン化合物である。

この場合のイソシアネートプレポリマーは、グリコール、トリオール、テトロールなどのポリオール、或いは分子量2000以下のポリエーテルジオール、ポリエーテルトリオール、ポリエステルジオール、ポリエステルトリオール、ポリカプロラクトンエステルジオール、ポリカプロラクトントリオールと、ジ又はトリイソシアネートとを反応させて得られる末端にイソシアネート基を有するプレポリマーである。

また、イソシアネート類は、例えば、トリレンジイソシアネート（2,4-、2,6-の異性体を80%、20%含むもの、65%、35%含むもの、或いは2,4体が100%のもの）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシア

を有するジ又はポリ(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタンアクリレートを、本発明におけるウレタンアクリレートとして用いることができる。このウレタンアクリレートは、下記式で示される。



さらにまた、分子量2000以下のポリオールとジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーと、上記の水酸基を有するジ又はポリ(メタ)アクリレートと

を反応させて得られるウレタンアクリレートもまた、本発明におけるウレタンアクリレートとして使用できる。ここで、分子量2000以下としたのは、分子量が2000を超えると架橋密度が低くなり、本発明の目的とする硬さ(又はコンプレッションの向上)が望めないのが好ましくないからである。ここで用いる上記分子量2000以下のポリオールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンプロピレングリコール、ポリエチレンアジベートグリコール、ポリブチレンアジベートグリコール、ポリエチレン・プロピレンアジベートグリコール、ポリエチレン・テレフタレートグリコール、ポリブチレン・テレフタレートグリコール、ポリカプロラクトングリコール、およびこれらの共重合物が挙げられる。

(4) ビスマレイミド化合物。

ビスマレイミド化合物としては、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-トリメチレンビス

マレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミドなどがあげられる。

(5) 酸化亜鉛。

一般市販のものを用いれば良い。

(6) アルキルパーオキシサイド。

例えば、ジクミルパーオキシサイド等の一般市販のものを用いればよい。アルキルパーオキシサイドは、重合開始剤として用いられる。

(7) 二酸化ケイ素。

二酸化ケイ素としては、BET法による比表面積が160~340m²/gでかつ純度が99%以上であることが必要である。Aerosil 200(商品名)、Aerosil 200V(商品名)、Aerosil 300(商品名)、Reolosil QS-102(商品名)などがあげられる。

本発明においては、シス-1,4構造を40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100

重量部に対し、上述したアクリル酸亜鉛、ウレタンアクリレート、ビスマレイミド化合物、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、アルキルパーオキシサイドを配合した組成物をゴルフボールのコアに用いるのである。

アクリル酸亜鉛の配合量は、アクリル酸量として5~10重量部である。5重量部未満では効果がなく、10重量部を越えると硬くなりすぎるからである。

ウレタンアクリレートの配合量は、5~30重量部である。5重量部未満では殆ど効果がなく、30重量部を越えるとコンプレッションがあまりすぎ、硬くなりすぎるからである。

ビスマレイミド化合物の配合量は2~20重量部である。2重量部未満では殆ど効果がなく、20重量部を越えるとコンプレッションが高くなり、硬くなりすぎるからである。

酸化亜鉛の配合量は、5~50重量部である。この範囲内で、得られるゴルフボールの重量が規定の重さになるように調整すればよい。

二酸化ケイ素の配合量は10~30重量部である。10重量部未満では得られるゴルフボールの耐久性が問題となり、30重量部を越えると耐久性は向上するが反発弾性の低下をもたらすからである。さらに、二酸化ケイ素の純度は99%以上であり、99%未満ではコンプレッション不足となる。また、BET法による比表面積は160~340 m^2/g であり、160未満や340を越えるとコンプレッションが不足し不味となる。

上述のようにして得られるゴム組成物からコアをつくるには、該組成物を常法によって均一に混練し、加圧下で加熱加硫して一体成形すればよい。加硫は一般にパーオキサイド等の有機過酸化物による過酸化物加硫によって行われる。

このコアにカバーを被せることにより、二層構造を有するソリッドゴルフボールを製造することができる。カバーの材質としては、バラタ、ポリウレタン、ナイロン、アイオノマー等が挙げられるが、特に限定されるものではない。通常、アイオノマーを約1.0~3.0 mmの厚さで使

用する。なお、上記ゴム組成物は、ツーピースゴルフボールのみならずワンピースゴルフボール、スリーピースゴルフボール等のコアに利用可能である。

以下、実施例および比較例を示して本発明の効果を具体的に説明する。

実施例、比較例

下記表1に示した配合処方（重量部）によって10種類のゴム組成物を常法に従って調製した。得られたゴム組成物をそれぞれ160℃で20分間プレス成形し、直径36.4mmの球状ソリッド核とし、該ソリッド核にカバーとしてサーリン1707（酸化チタン2%含有）を被覆させ（厚さ約2.5mm）、2層構造ソリッドゴルフボールを製造した。これらのゴルフボールの特性を表1の下段に示す。

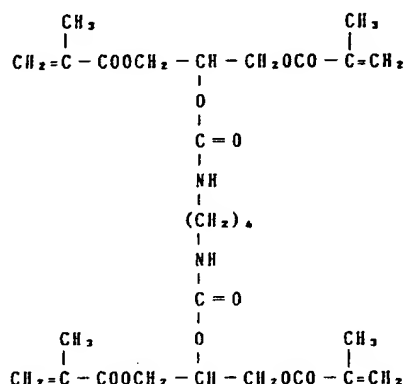
（本頁以下余白）

表 1

	実 施 例			比 較 例						
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
B R O I ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
亜鉛華	12	12	12	12	12	12	16	2	9	12
アクリル酸亜鉛 （アクリル酸）	14 (8)	14 (8)	14 (8)	14 (8)	14 (8)	14 (8)	14 (8)	14 (8)	14 (8)	14 (8)
ビスマレイミド化合物 ²⁾	10	10	10	10	10	10	10	10	22.5	10
ウレタンアクリレート ³⁾	20	20	20	20	20	20	20	20	20	35
二酸化ケイ素A ⁴⁾	20						8	35	20	20
二酸化ケイ素B ⁵⁾		20								
二酸化ケイ素C ⁶⁾			20							
二酸化ケイ素D ⁷⁾				20						
二酸化ケイ素E ⁸⁾					20					
二酸化ケイ素F ⁹⁾						20				
ジクミクパーオキサイド	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ゴルフボール 硬 度	適 正	適 正	適 正	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	硬 い	硬 い	硬 い
ゴルフボール コンプレッション ¹⁰⁾	120 ^{kg}	125 ^{kg}	120 ^{kg}	110 ^{kg}	105 ^{kg}	108 ^{kg}	100 ^{kg}	170 ^{kg}	155 ^{kg}	144 ^{kg}
ゴルフボール 反 発 弾 性 ¹¹⁾	77%	77%	77%	77%	77%	75%	77%	72%	73%	73%
ゴルフボール 破 壊 強 度 ¹²⁾	100	115	100	95	100	87	95	120	93	60
飛 距 離 ¹³⁾	100	101	100	98	97	97	96	94	95	94
初速効率 ¹⁴⁾	1.41	1.42	1.41	1.40	1.40	1.40	1.40	1.38	1.38	1.38
打撃時の感触 ¹⁵⁾	良 好	良 好	良 好	やや軟 不 良	軟かく 良	やや軟 不 良	軟かく 不 良	硬 く 不 良	硬 く 不 良	硬 く 良

注:

- 1) 日本合成ゴム製、市販品ポリブタジエンゴム (シス-1,4構造97%)。
- 2) 三井東圧化学製、N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド。
- 3) 下記式で示す共栄社油脂製、ウレタンアクリレート。



- 4) 日本アエロジル製、AEROSIL 200 (BET比表面積175~225 m^2/g 、純度99.8%以上)。

実施例1を100とした指数で表わす。

- 14) 上記条件で打球した時のヘッドスピードに対するゴルフボールの初速比率。
- 15) プロゴルファーによる試打時の感触。

表1から明らかなように、実施例1~3では、平均的なゴルファーにとって適度なコンプレッションを有し、かつ反発弾性、初速効率の高いフィーリングの良好なボールの得られることが判る。一方、比較例1~3は、二酸化ケイ素のBET比表面積又は純度のいずれかが本発明の範囲をはずれた場合であり、BET比表面積が低すぎても高すぎても、また純度が低すぎてもコンプレッションが低下し、初速効率と飛距離の低下をもたらすことが示されている。さらに、比較例4と5は、BET比表面積と純度が本発明の範囲内にあるものの配合量が本発明の範囲外にある場合であり、両者とも満足な性能を示さない。

また、比較例6と7は、それぞれ、ビスマレ

- 5) 日本アエロジル製、AEROSIL 300 (BET比表面積270~330 m^2/g 、純度99.8%以上)。
- 6) 徳山曹達製、REOSIL QS-102 (BET比表面積210 m^2/g 、純度99.9%以上)。
- 7) 日本アエロジル製、AEROSIL 130 (BET比表面積105~155 m^2/g 、純度99.8%以上)。
- 8) 日本アエロジル製、AEROSIL 380 (BET比表面積350~410 m^2/g 、純度99.8%以上)。
- 9) 日本シリカ工業製、NIPSIL VN-3 (BET比表面積200~240 m^2/g 、純度94.0%)。
- 10) 圧縮速度10 mm/min にてゴルフボールを1/10インチ(2.54 mm)変形させるに要する力。
- 11) 20℃において高さ120 cm から落下させた時の反発率(%)。
- 12) 圧縮速度10 mm/min にてゴルフボールを圧縮した場合の破壊に要する力。
- 実施例1を100とした指数で表わす。
- 13) スイングロボットを用い、ドライバー(ウッドクラブ1番)で43 m/sec のヘッドスピードで5回打った平均空中飛行距離(キャリア)。

イミド化合物、ウレタンアクリレートが本発明の範囲を越えている場合であり、両者とも非常に高いコンプレッションを示し、反発弾性、破壊強度(耐久性)、初速効率、飛距離、打球時の感触のすべてにわたって悪化傾向を示している。

また、第1図に、二酸化ケイ素AおよびFの配合量を変化させた場合のゴルフボールコンプレッションとボール反発弾性の変化を示したが、この第1図からは同一コンプレッションを有するボールにおいて本発明の範囲内にある二酸化ケイ素の方がより高いボール反発弾性を示すことが明らかとなる。さらに、本発明範囲外の二酸化ケイ素を使用して、本発明範囲内の二酸化ケイ素の純度に対し配合量を補正しても効果のないことも明白である。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によって得られるゴム組成物からなるコアを有するゴルフボールは、平均的なゴルファーにとって適度なコン

プレッション領域(120~125kg)において優れた反発弾性と耐久性を有し、ボール硬さも適正であって、良好な打球時のフィーリングを与え得るものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、二酸化ケイ素の配合量とゴルフボールコンプレッションならびにボール反発弾性との関係図である。

代理人 弁理士 小 川 信 一
弁理士 野 口 賢 照
弁理士 斎 下 和 彦

第 1 図

